

Monomer based thermally curable resin 을 이용한 150nm 금 Soft-Lithography

양기연*(고려대 신소재공학과), 홍성훈(고려대 신소재공학과), 이현(고려대 신소재공학과)

Sub 150nm Soft-Lithography using the monomer based thermally curable resin

K. Y. Yang (MSE., Dept. KU), S. H. Hong (MSE., Dept. KU) H. Lee (MSE., Dept. KU)

ABSTRACT

Nano imprint Lithography (NIL) is regarded as one of the next-generation lithography technologies with EUV lithography, immersion lithography, Laser interference lithography. Because a Si wafer stamp and a quartz stamp, used to imprinting usually are very expensive and easily broken, it is suggested that master stamp is duplicated by PDMS and the PDMS stamp uses to imprint .For using the PDMS stamp, a thermally curable monomer resin was used for the imprinting process to lower pressure and temperature. As a result, NIL patterns were successfully fabricated.

Key Words : Nano-replication, PDMS, nano-molding, Soft-Lithography, Nano imprint Lithography

1. 서론

NIL(Nano-imprint lithography) 기술은 E-beam Lithography^{1,2}, Dip-pen Lithography^{3,4}, EUV Lithography⁵, Immersion Lithography⁶, Laser Interference Lithography⁷ 와 함께 차세대 Lithography 기술로써 각광받고 있는 기술이다. 이 기술은 짧은 시간과 적은 비용으로 많은 양의 nano-size 의 패턴을 구현할 수 있고, 단순한 공정 과정과 값싼 장비를 사용하는 장점을 가지고 있어, 반도체 제조 공정뿐만 아니라, display system, nano-bio system⁸ 등 nano-size 의 패턴 형성을 필요로 하는 전 분야에서 대량 생산을 위한 기술로써 이용 가능하다.

NIL 의 패턴 형성의 기본 원리는 패턴이 있는 stamp 로 poly methyl-methacrylate(PMMA)⁹ 등의 열가소성 고분자를 유리 전이 온도(Tg) 이상에서 압력을 가해 패턴을 형성하는 것이다. 고분자는 유리 전이 온도 이상에서 점성 유동성이 좋고, stamp 의 틈 사이로 고분자가 들어가게 하기 위해서는 압력을 가해주어야 하기 때문에, 균일한 패턴을 형성시키기 위해서는 높은 온도와(>180°C) 높은 압력이(50atm) 필요하다. 하지만 이러한 고온, 고압 공정 중에서

imprinting 하게 되면 stamp 의 미세 패턴이 손상되게 된다. 때문에 master 를 만든 후 이를 복제하여 imprinting stamp 로 사용하는 것이 바람직 한데, 이러한 master 를 복제하는 기술로써 PDMS (polydimethylsiloxane)¹⁰ 를 이용하여 복제하는 Nano-molding 기술이 이용 되고 있다. PDMS stamp 를 이용한 Soft-Lithography 공정 중에 패턴의 왜곡을 방지하기 위해서는, 고압 공정을 피해야 하는데, 이를 위하여 열가소성 고분자인 PMMA 를 resin 으로 사용하는 대신에, 열에 의해 경화되는 액상의 monomer based resin¹¹ 을 사용하여 저온, 저압의 공정이 사용되는 NIL 기술을 사용해야 한다. (그림 1) 기존의 PDMS stamp 를 이용한 Soft-Lithography 가 마이크론 금 이상의 pattern 형성에 주로 사용된 것과 비교하여 본 실험에서는 150nm size 를 갖는 PDMS stamp 를 제작하여 imprinting 을 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험 준비

이 연구에서는 (주)NND 의 Nanosis 610 proto type imprint system 을 사용하였다. 이 imprint system 은 pressure chamber type 으로, 전

면적에서 균일한 압력을 가할 수 있기 때문에, 넓은 면적의 substrate 의 imprinting 시에도 균일한 imprint 효과를 얻을 수 있다. 또한 이 system 은 thermal 방식과 UV 방식의 NIL 을 한 chamber 에서 진행할 수 있다는 장점을 가지고 있다. (그림 2)

PDMS 를 복제하기 위한 master stamp 는 6inch fused silica quartz wafer 에 DUV lithography 기술을 이용하여 400nm 높이의 16 개의 0.15 μm ~1.5 μm size 를 갖는 서로 다른 size 의 dot pattern 을 가지도록 제작한 stamp 를 사용하였다. 이 stamp 와 PDMS 간의 adhesion 을 방지하기 위하여 self-assembled 기술을 이용하여 teflon-like monolayer¹² (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetra-hydrodecyl, trichlorosilane, $\text{C}_{13}\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_8\text{F}_{17}$)를 stamp 에 코팅하였다. stamp 에 이러한 SAM (self-assembled monolayer) 를 코팅하면, stamp 의 표면 에너지가 낮아져 stamp 와 다른 물질간의 adhesion 을 방지할 수 있다. SAM 을 coating 하기 위하여 self-assembled material 을 N-hexane 에 1:1000 비율로 섞은 후, master stamp 를 침여넣어 10 분간 stirring 하면 stamp 의 표면에 SAM 물질이 코팅되어 표면에너지가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. (그림 3)

이 master stamp 를 복제하기 위하여 Dow corning 사의 Sylgard184 를 이용하였는데, Nano-molding 기술¹⁰ 을 이용하여 base polymer 와 curing-agent 를 10:1 로 섞은 PDMS-mixture 를 SAM coating 된 master stamp 에 붙고, 진공 불위기, 60 °C 에서 3 시간 동안 curing 하여 stamp 의 패턴 사이에 PDMS 를 채워지게 한 후, 130 °C 에서 1hour 동안 full-baking 하여 PDMS 를 경화시켜 패턴이 전사된 stamp 를 복제하였다. PDMS 는 표면 에너지가 낮기 때문에 특별히 표면에 다른 처리를 해주지 않고도 복제된 PDMS stamp 를 곧장 NIL stamp 로 사용할 수 있다. (그림 4)

Imprinting resin 은 열을 가해주었을 때 고분자로 종합되는 thermally curable monomer based resin¹¹ 을 사용하였다. 이 resin 은 단량체(benzyl-methacrylate, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$)를 base 으로 vaporization inhibitor (고분자, poly benzyl-methacrylate, 평균 분자량 = 70000, T_g = 54 °C) 과 thermal-radical generator (*t*-butyl peroxy 2-ethylhexanoate)로 구성되어있다. 이러한 monomer based resin 을 사용하면 상대적으로 낮은 압력에서도 imprinting 이 가능하므로, PDMS stamp 를 이용한 imprinting 에 적합하다.

2.2 Imprinting 실험

monomer based resin 을 사용하는 데는 두 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법은 micro-pipette 을 이용하여 미량 drop 하는 방법이고, 두 번째 방법은 spin-coating 하는 방법이다. 두 가지 방법은 각각 장 단점을 가지고 있는데, drop

방법은 imprinting 시에 굉장히 적은 양의 resin 을 사용하기 때문에 NIL 의 장점인 적은 비용이 든다는 점을 최대한 살릴 수 있다. 하지만, resin 이 균일하게 퍼지기 위해서는 압력을 가한 후 오랜 시간 동안 눌러주어야 하고, stamp 와 substrate 모두 압력에 따른 변형이 적어야 한다. 두 번째 방법인 resin 을 spin-coating 하는 방법은 resin 의 소모가 많은 대신에 resin 의 유동성이 좋아 substrate 에 전체적으로 균일하고, 적당한 resin 양을 조절할 수 있는 장점이 있다. PDMS stamp 를 이용한 imprinting 에서 drop 방법을 사용하여 imprinting 하게 된다면, resin 을 drop 하고 압력을 가하는 사이에 PDMS 가 변형이 일어나 resin 이 균일하게 퍼지는 것을 막는 현상이 일어나게 된다. 따라서 PDMS 를 이용한 imprinting 을 위해서는 substrate 에 resin 을 spin-coating 하는 방법을 사용하여 imprinting 하여야 한다.

우리는 thermal monomer based resin¹¹ 을 bare Si wafer 에 spin-coating 하고, PDMS stamp 를 이용하여 120 °C 에서 5,10atm 으로 가압하여 imprinting 을 진행하였다.

3. 실험 결과

3.1 PDMS stamp

Nano-molding 기술을 이용하여 PDMS stamp 를 만들어 본 결과, PDMS-mixture 의 fluidity 가 굉장히 좋아, master stamp 의 pattern 사이로 잘 스며들어가고, curing 후에 PDMS 가 팽창하거나, 수축되는 현상이 나타나지 않고, master stamp 의 pattern size 가 그대로 전사 된 것을 확인할 수 있었다. (그림 5,6)

3.2 Imprinted Pattern

단단한 stamp 를 사용하는 Nano-imprint Lithography 의 경우 고품위 pattern 전사를 위하여, stamp 를 높은 압력으로 눌러주어야 하나, PDMS stamp 를 이용한 imprint 실험에서 유의해야 할 점은, 압력의 변화에 따른 PDMS stamp 의 변형이다. 이러한 변형을 최소화 하기 위해서는, imprint 공정 중에 압력을 최대한 낮추는 것이 필요하다. 일반적으로 silicon stamp 를 사용하여 imprinting 하는 압력인 10atm 에서 imprinting 하고 SEM 으로 분석해본 결과, pattern 的 top-view 는 imprinting 이 잘된 것 같으나, cross-section 에서는 pattern 이 심하게 변형된 것을 확인 할 수 있었다. (그림 7)

압력이 높아짐에 따라 imprinted pattern 이 변형되기 때문에, imprinting 압력을 줄어야 하나, 압력을 너무 낮추면 imprinting 후 residual layer 의 두께가 너무 두꺼워지기 때문에, 적당한 압력을 찾아야 한다.¹³ 이를 위해 10atm 이하의 압력에서 imprinting 실험을 진행하였는데,

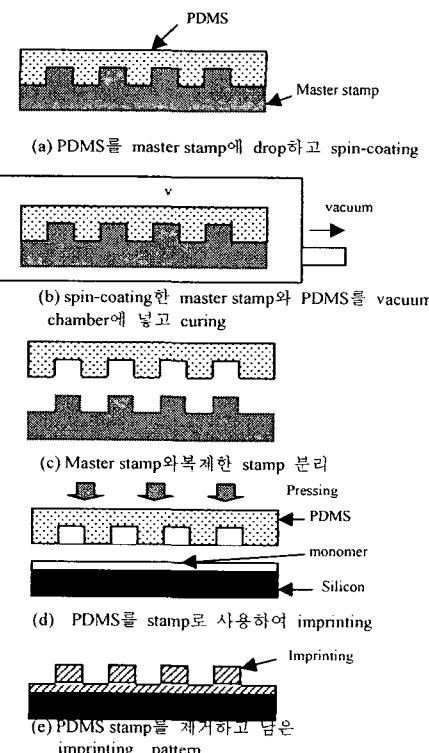
5atm의 압력에서 imprinted pattern의 변형이 거의 일어나지 않는 것을 확인하였다. (그림 8)

4. 결론

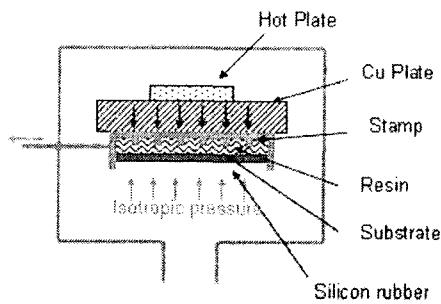
PDMS는 표면에너지가 굉장히 낮아 (22~24dyn/cm), resin과의 adhesion이 적고, master stamp에서 쉽게 복제가 가능한 장점을 가지고 있는 반면, 압력을 가하면 쉽게 변형이 일어나는 elastomer라는 단점을 가지고 있는 재료이다. 이러한 재료를 이용한 imprinting을 위해서는 낮은 압력과, 낮은 온도에서 imprinting 공정이 진행되어야 한다. 이를 위하여 고온에서 유연해지는 고분자 resin 대신, thermal monomer based resin을 사용하였으며, substrate 위에 resin이 균일하게 펴지게 하기 위해 resin을 spin-coating하였고, PDMS stamp를 이용한 imprinting 시에 imprinted pattern의 변형이 일어나지 않는 적당한 압력은 5atm 이하라는 것을 확인하였다.

후기

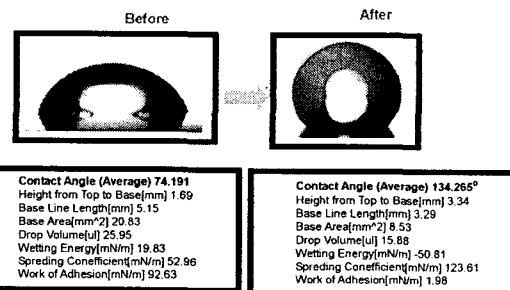
Nanosis 610 prototype imprinting system을 제공해주신 NND company에 감사 드립니다.



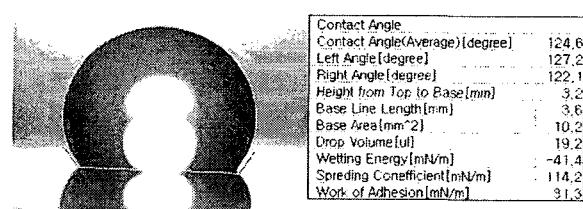
(그림 1) PDMS를 이용하여 master stamp 복제 후 imprinting 과정 모식도.



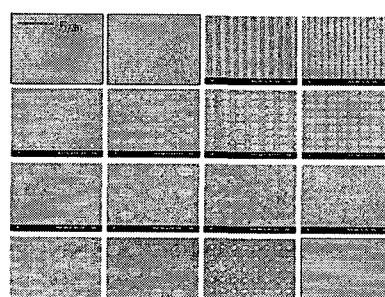
(그림 2) (주)NND의 pressure chamber type imprinting system의, thermal imprinting system



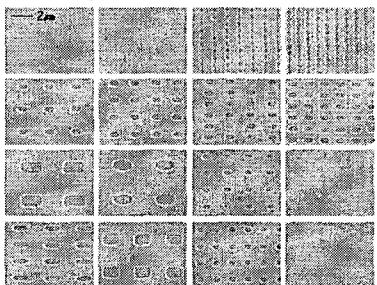
(그림 3) SAM coating 전, 후의 contact angle 변화. SAM coating 후 contact angle이 커지고, 표면에너지가 낮아지는 것을 알 수 있다.



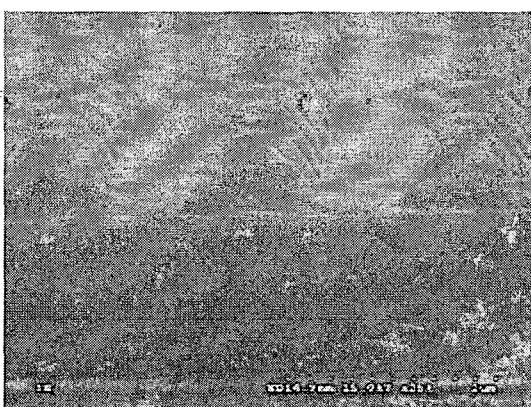
(그림 4) 복제된 PDMS stamp의 contact angle contact angle을 통하여 PDMS가 표면에너지가 낮다는 것을 알 수 있다.



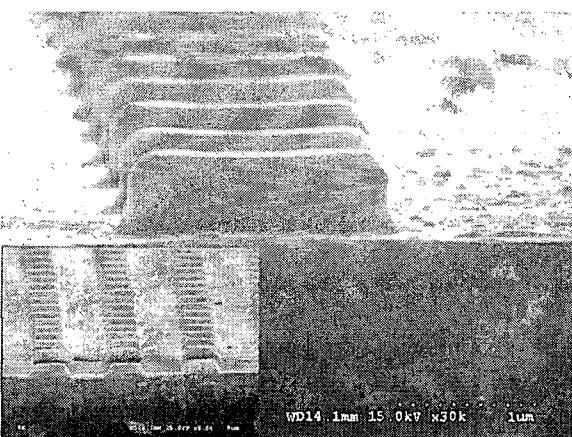
(그림 5) FE-SEM 을 이용한 10k 배율로 찍은 quartz stamp 사진.



(그림 6) FE-SEM 을 이용한 15k 배율로 찍은 molding 한 PDMS 사진. stamp 의 패턴이 잘 전사된 것을 확인할 수 있다.



(그림 7) PDMS stamp 를 이용하여, 120 °C, 10atm 으로 imprint 한 pattern 의 FE-SEM 사진. pattern 이 수직으로 서있지 못하고, 변형된 것을 확인 할 수 있다.



(그림 8) PDMS stamp 를 이용하여, 120 °C, 5atm 으로 imprint 한 pattern 의 FE-SEM 사진. pattern 이 약간 변형이 되긴 하였지만, 수직으로 서있는 것을 확인 할 수 있다.

참고문헌

1. A. Murray, M. Scheinfen, M. Isaacson and I. Adesida, J. Vac. Sci. Technol. B, 3, 367 (1985)
2. T.Takigawa, H.Wada, Y.Ogawa, R. Yoshikawa, I. Mori and T. Abe, J. Vac. Sci. Technol. B, 9, 2981 (1991)
3. P. E. Sheehan and L. J. Whitman, Phys. Rev. Lett. 88, 156104-1 (2002)
4. R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. H. Hong and C. A. Mirkin, Science, 283, 661 (1996)
5. T. Tada, T. Kanayama, A. P. G. Robinsin, R. E. Palmer, M. T. Allen, J. A. Preece, K. D. M. Harris, Microelectron. Eng. 53:425(2000)
6. M. Switkes, M. Rothschild, J. Microlith. Microfab. Microsyst 1:225(2002).
7. Liu Z, Meng XK, Recktenwald T, Mucklich F. Mater Sci Eng. A342:101-103 (2003)
8. A. Pepin, P. Youinou, V. Studer, A. Lebib, Y. Chen, Microelectronic Eng. 61-62, 927. (2002)
9. C. M. Sotomayor Tores, S. Zankovich, J. Seekamp, A. P. Kam, C. Clavijo Cedeno, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M. V. Maximov and B. Heidari, Mat. Sci. and Eng. C 23, 23 (2003)
10. Y. Xia, G. M. Whitesides, Annu. Rev. Mater. Sci. 28:153(1998)
11. E. Toyota and M. Washio, J. Vac. Sci. Technol. B, 20, 2979(2002)
12. G. Y. Jung, S. Ganapathiappan, X. Li, D. A. A. Ohlberg, D. L. Olynick, Y. Chen, W. M. Tong, R. S. Williams, Appl. Phys. A 78, 1169(2004)
13. H. Lee, G. Y. Jung, Microelectron. Eng., 77 :42 (2005)Font: Times New Roman 9pt. Tlusty, J., Smith, S., and Zamudia, C., "Operation Planning Based on Cutting Process Model," Annals of the CIRP, Vol. 39, pp. 517 - 521, 1990.